

# Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒による n-ドデカンの水蒸気改質実験 とその生成ガス組成の推定方法

重本 直也・柳原 哲・福岡 寛

(株)四国総合研究所 化学技術部  
761-0192 高松市屋島西町 2109

杉山 茂・林 弘

徳島大学工学部化学応用工学科  
770-8505 徳島市南常三島町 2-1

## Steam Reforming of n-Dodecane over Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst and Estimation method of the gas composition formed.

Naoya SHIGEMOTO, Tetsu YANAGIHARA and Hiroshi HUKUOKA

Shikoku Research Institute, Inc.  
2109 Yashima-nishimachi, Takamatsu, Kagawa 761-0192

Shigeru SUGIYAMA and Hiromu Hayashi

Department of Chemical Science and Technology, University of Tokushima  
2-1 Minami-josanjima-cho, Tokushima 770-8505

Steam reforming of n-dodecane, which is a representative component of kerosene, was carried out experimentally over Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with Steam/Carbon molar ratio of 2 – 4 at 700-800°C. Forming gases contained H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> and the compositions measured were agreed well the estimation values which were considered equilibriums for both CH<sub>4</sub> formation (CO + 3H<sub>2</sub> = CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O) and water gas shift reaction (CO + H<sub>2</sub>O = CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>), postulating CO-H<sub>2</sub> mixture from stoichiometric steam reforming of n-dodecane (1/12C<sub>12</sub>H<sub>26</sub> + H<sub>2</sub>O = CO + 2.08H<sub>2</sub>) as an initial gas reactant. Steam reforming of n-dodecane over Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with S/C = 2.43 at 800°C stably proceeded during 5 days, demonstrating that 53% of water for steam reforming reacted and 57% of H<sub>2</sub> originated in water.

**Key words:** steam reforming, Ru-on-alumina, n-dodecane, material balance

### 1. 緒言

大型の発電用燃料電池から家庭用や自動車用の小型燃料電池への応用分野の拡大に伴い、それらの燃料である水素が近年、注目されている。メタンの水蒸気改質による水素の製造方法は、アンモニア合成や都市ガス製造を支える基盤技術として既に実用化されているが [1]、その原料としてその貯蔵・輸送時の安全性に係る取り扱い易さや価格から、メタンからより重質なナフサや灯油などの石油製品への転換が望まれている。

メタンの水蒸気改質では、Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系触媒を用いて、500

～800°C付近の反応温度でCH<sub>4</sub>からH<sub>2</sub>を含むガスを生成させ、後処理として副生したCOやCO<sub>2</sub>を除くことにより、高純度のH<sub>2</sub>を得ているが、反応条件によっては、触媒表面や内部で炭化が起り、触媒の崩壊・粉化やそれに伴う触媒層の閉塞といった重篤な問題を生ずることが知られている [1]。また、Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系触媒では、原料として用いる炭化水素の炭素鎖が長くなるほど、炭化が起りやすいことが知られている。

より炭素鎖の長いナフサの水蒸気改質用触媒として、炭化予防のために、MgOやCaOのような塩基性担体にNiを担持したものやNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系触媒にK<sub>2</sub>Oのような強アル

カリを添加したものなどが用いられているが [2]、さらに炭素鎖の長い炭化水素用として触媒組成を複雑にするには限度がある。

最近、このような Ni 系触媒以外に、Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系触媒がナフサなど、より長炭素鎖の炭化水素の水蒸気改質に有効であり [3]、炭化が起こり難いことが知られている。Ru-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒による脱硫ケロセンの水蒸気改質が 8000h 以上の長時間にわたり、安定に進行することが検証されている [4]。

メタンを原料とする系では、水蒸気改質の反応条件(温度、圧力、S/C 比)が生成ガス組成の変化に及ぼす影響を検討した例は多いが [5, 6]、灯油のような長炭素鎖の炭化水素を原料とする水蒸気改質での組成変化を取り扱った例は見あたらない。特に、原料である炭化水素の反応率と同様に、改質に用いる水の反応率も、このような反応系を取り扱う上で重要であるにもかかわらず、ほとんど言及されていない。

そこで、このような Ru 系触媒を用いて灯油の代表成分である n-ドデカンの水蒸気改質を行ない、反応温度や S/C 比などの反応条件が生成ガス組成に及ぼす影響を調べるとともに、熱力学的な平衡計算により生成ガス組成を推定する方法を検討する。また、長時間連続の改質試験における反応系での物質収支から求めた n-ドデカンや改質用の水の反応率について考察する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系触媒として、東洋 C.C.I 社製 RUA 触媒 (3mm φ 球形、Ru=1.9%) を使用した。灯油模擬試料として、n-ドデカン(和光純薬工業社製、試薬特級)をそのまま使用した。

### 2.2 試験装置および試験方法

試験装置のフローを図 1 に示したが、反応管として内径 8mm の石英管を使用し、これに RUA 触媒約 4cm<sup>3</sup> を充填した。その上部にはアルミナを充填し、原料である n-ドデカンと水の予熱を行った。

原料である n-ドデカン(~1.8g/h)および水(~6g/h)は定量ポンプにて一定量を反応管の予熱部に供給した。反応後の生成ガスはドレン瓶を経由したのち、乾式ガスメータにて積算ガス生成量を計測し、その一部を分取してガスクロ

マトグラフ(日立製作所社製 G-3000型)により H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> および CO<sub>2</sub> の濃度を測定した。分離カラムは 3mm φ×2mL で、充填剤として Unibeads C、60/80 メッシュを使用し、H<sub>2</sub> は TCD 検出器、CO、CH<sub>4</sub> および CO<sub>2</sub> はメタナイザーを経由後、FID 検出器にて分析した。

各試験において、ドレン瓶中で n-ドデカンは検知できなかったことから、各試験での n-ドデカンの転換率はほぼ 100% と推定される。長期連続試験では、試験期間中に供給した n-ドデカンおよび水の量から、C、H および O の供給速度を求め、生成ガス量とその組成から C、H および O の生成速度を求め、各元素の供給速度に対する生成速度の割合を回収率とした。

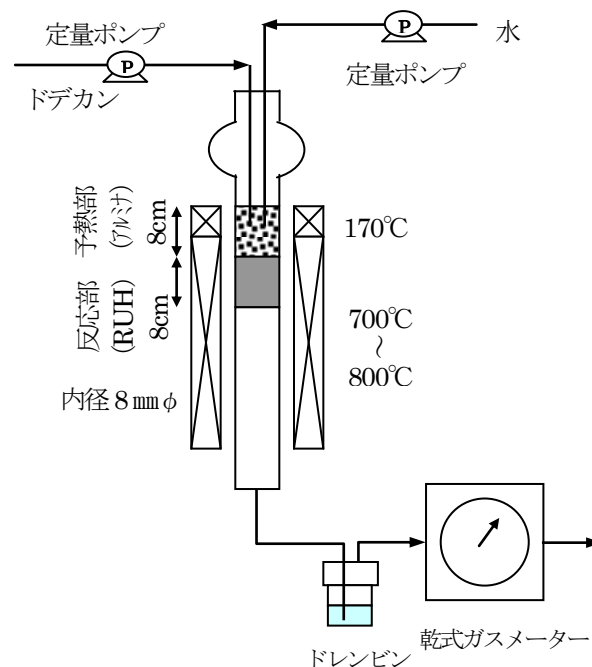
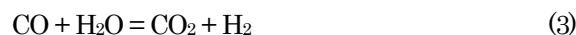
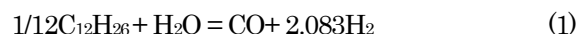


図 1 試験装置のフロー

### 2.3 平衡組成の推算方法

n-ドデカン(C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>)の水蒸気改質には以下のような反応が関与する。



すなわち、n-ドデカン(1/12C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>)は水蒸気改質により CO と 2.083H<sub>2</sub> に分解されるが(1)式、生成した CO と H<sub>2</sub>の一部は(2)式により CH<sub>4</sub> と H<sub>2</sub>O に変換され、また、

生成したCOの一部が水蒸気と反応してCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>を生成すると表現することができる。メタンの水蒸気改質は、(2)式の逆反応に相当するが、これは原料のCH<sub>4</sub>と(2)式の生成物が一致する特殊な場合と見なせる。

(1)式によるn-ドデカンと水蒸気の反応によるCOとH<sub>2</sub>の生成が100%進行すると仮定し、CO:H<sub>2</sub>=1:2.083のCO-H<sub>2</sub>混合ガスがあり、これに水蒸気を共存させた場合の(2)式の平衡反応によるCH<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>Oの生成、(3)式の平衡反応によるCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>の生成するものと考え、反応温度とS/Cの異なる条件での平衡組成を以下に示す Try & Error 法により計算した([6])。(2)および(3)式の平衡定数の温度依存性はRostrup-Nielsen[7]のデータを用いた。

S/C<sub>1</sub>=r(molar ratio)で、C<sub>12</sub>H<sub>26</sub> 1/12molとH<sub>2</sub>O 1molから、CO 1mol, H<sub>2</sub> 2.083molが生成し、これにH<sub>2</sub>O (r-1)molが混在する1atmの混合ガスを想定する。(2)式でのCOの反応量をx、(3)式でのCOの反応量をyとすると、平衡時の各成分量は次のようになる。

$$\text{CH}_4 : x \quad (4)$$

$$\text{CO}_2 : y \quad (5)$$

$$\text{CO} : 1-x-y \quad (6)$$

$$\text{H}_2 : 2.083-3x+y \quad (7)$$

$$\text{H}_2\text{O} : (r-1)+x-y \quad (8)$$

$$\text{Total} : 2.083+r-2x \quad (9)$$

(2)式および(3)式の平衡定数K<sub>3</sub>およびK<sub>4</sub>はそれぞれ次式で表される。ただし、πは全圧であり、本実験では1atmに相当する。

$$K_3 = \frac{(\text{CH}_4)(\text{H}_2\text{O})}{(\text{CO})(\text{H}_2)^3} \cdot [\pi/(2.083+r-2x)]^2 \\ = \frac{x(r-1+x-y)(2.088+r-2x)^2}{(1-x-y)(2.083-3x+y)^3} \quad (10)$$

$$K_4 = \frac{(\text{CO}_2)(\text{H}_2)}{(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})} = \frac{y(2.083-3x+y)}{(1-x-y)(r-1+x-y)} \quad (11)$$

(11)式は変形するとyに関する2次方程式となり、xとyとの関係がえられる。

$$(K_4-1)y^2 - (K_4r+2.083-3x)y + K_4(1-x)(r-1+x) = 0 \quad (12)$$

Try & Error 法により、適当なxを仮定して、(12)式の関係からyを求め、(10)式が成り立つようなx、yを見出すことができれば、(4)~(9)式より、各生成物の組成を推定することができる。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 生成ガス組成の経時変化

反応温度を700°C~800°C、S/C<sub>1</sub>比を2.7~4.05の範囲で変化させた場合の生成ガス組成の経時変化を表1に示した。反応温度700°C、S/C<sub>1</sub>=2.4では、反応初期10minと1.83h後でガス組成にほとんど変化はなく、安定なガス組成を示し、H<sub>2</sub> 75%、CO 13%、CH<sub>4</sub> 1.6%、CO<sub>2</sub> 11%程度となり、ごく微量であるがC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(<0.1%)の生成が認められた。

反応温度750°C、S/C<sub>1</sub>=2.0では、時間経過に伴いCO濃度が低下すると同時にCO<sub>2</sub>濃度が増加した。S/C=2.7および4.05では反応初期10minと1h後ではほぼ安定したガス組成を示し、S/C<sub>1</sub>=2.7の場合にはH<sub>2</sub> 71.9%、CO 13.6%、CH<sub>4</sub> 0.08%、CO<sub>2</sub> 14.4%となり、S/C<sub>1</sub>=4.05ではH<sub>2</sub> 73.1%、CO 7.9%、CH<sub>4</sub> 0.03%、CO<sub>2</sub> 18.9%となった。

さらに、反応温度800°C、S/C=2.7では時間経過に伴いCO濃度が低下すると同時にCO<sub>2</sub>濃度が増加する傾向が認められたが、S/C<sub>1</sub>=2.0および4.05では生成ガス組成の経時変化はほとんど認められず、安定な組成を示した。S/C<sub>1</sub>=2.7での1h後の組成はH<sub>2</sub> 68.9%、CO 21.6%、CH<sub>4</sub> 0.005%、CO<sub>2</sub> 9.51%となった。

#### 3.2 反応温度による組成変化

表1に示した反応時間1h後における生成ガス組成を平衡ガス組成と考え、反応温度による平衡ガス組成の変化を考察することとした。反応温度700~800°Cの範囲では、同一S/C<sub>1</sub>比では反応温度の上昇に伴い、H<sub>2</sub>濃度はほとんど変化しないが、CO濃度の上昇とCO<sub>2</sub>濃度の低下が認められた。これは(3)式の平衡定数が高温ほど小さいことから、より高温ほど(3)式の平衡が左向きに移動し、CO<sub>2</sub>からCOへの変換が起きやすくなったためと考えられる。

#### 3.3 S/C<sub>1</sub>比による生成ガス組成の変化

表1に示した結果を基に、S/C<sub>1</sub>比による生成ガス組成の変化を図2(750°C)および図3(800°C)に示したが、これらの図には前述した平衡計算により求めた生成ガス組成の推定値(破線)も同時に示している。

反応温度750°Cでは、S/C<sub>1</sub>の上昇に伴いH<sub>2</sub>濃度はほとんど変化せず、CO濃度のわずかな低下とCO<sub>2</sub>濃度のわずかな増加が認められ、CH<sub>4</sub>は微量濃度でしか存在しなかった(図2)。このようなS/C<sub>1</sub>による生成ガス組成の実測

表 1 n-C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>の水蒸気改質時の生成ガス組成

反応温度 (°C)	S/C <sub>1</sub> (molar)	反応時間 (min)	生成ガス組成 (%)				
			H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
700	2.70	10	73	16.8	0.28	9.82	0.11
		110	74.5	12.7	1.58	11.2	<0.001
	2.03	10	69.0	20.7	1.50	8.84	<0.001
		60	73.1	9.90	0.27	16.7	<0.001
750	2.70	10	71.6	15.4	0.082	12.9	<0.001
		60	71.9	13.6	0.077	14.4	<0.001
	4.05	10	72.4	11.6	0.055	15.9	<0.001
		60	73.1	7.90	0.031	18.9	<0.001
	2.03	10	68.4	24.3	0.028	7.25	<0.001
		90	68.8	23.8	0.018	7.30	<0.001
800	2.70	10	67.0	27.4	0.036	5.53	<0.001
		60	68.9	21.6	0.005	9.51	<0.001
	4.05	10	70.7	15.3	0.001	14.0	<0.001
		60	70.7	15.0	0.002	14.3	<0.001

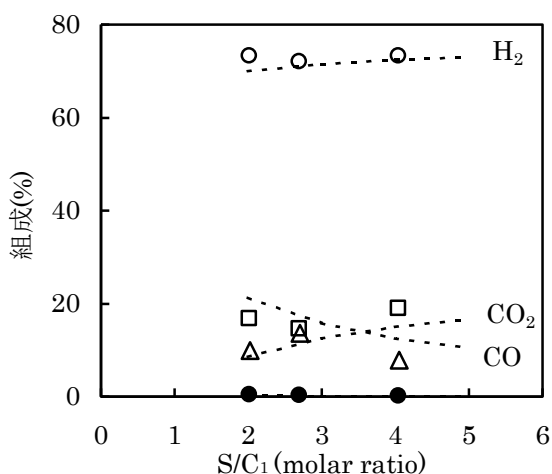


図 2 n-C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>の水蒸気改質生成ガス組成のS/C<sub>1</sub>依存性 反応温度 700°C, S/C<sub>1</sub>=2.41, H<sub>2</sub>(○), CO(△), CO<sub>2</sub>(□), CH<sub>4</sub>(●), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(▲), 推定値(...).

値は、平衡計算による推定値とよく一致しており、前述した平衡計算方法の妥当性が確かめられた。

さらに、反応温度 800°Cでは、S/C<sub>1</sub>の上昇に伴い H<sub>2</sub>濃度はわずかに増加し、CO 濃度の低下と CO<sub>2</sub>濃度の増加が起こり、CH<sub>4</sub>は微量濃度でしか存在しなかった(図 3)。この場合にも実測値は平衡計算の推定値とよく一致した。

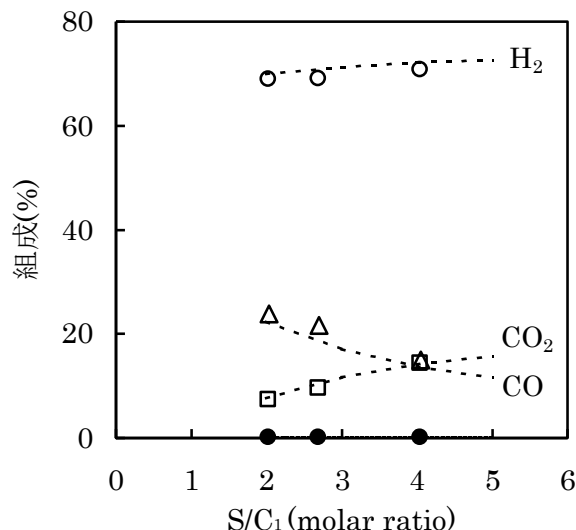


図 3 n-C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>の水蒸気改質生成ガス組成のS/C<sub>1</sub>依存性 反応温度 800°C, S/C<sub>1</sub>=2.43, H<sub>2</sub>(○), CO(△), CO<sub>2</sub>(□), CH<sub>4</sub>(●), 推定値(...).

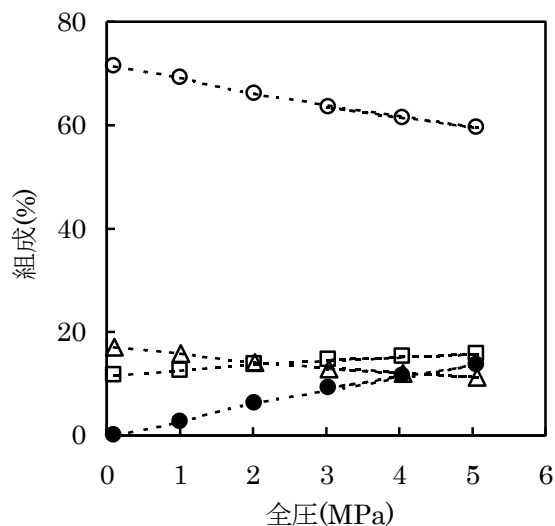


図 4 n-C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>の水蒸気改質生成ガス組成の圧力依存性 S/C<sub>1</sub>=3.0, H<sub>2</sub>(○), CO(△), CO<sub>2</sub>(□), CH<sub>4</sub>(●).

反応温度 750°Cおよび 800°Cでは、S/C<sub>1</sub>の上昇に伴い CO 濃度の低下と CO<sub>2</sub>濃度の上昇が起きているが、(3)式において H<sub>2</sub>O 濃度の増加(S/C<sub>1</sub>の増加)により平衡が右側に移動したと考えれば理解できる。

### 3.4 生成ガス組成の圧力依存性

工業的な規模での炭化水素の水蒸気改質は通常 3MPa 程度の加圧化で行われているが [3, 5]、実験室規模の実験をこのような加圧条件下で行うのは困難な場合が多い。

前述したとおり、生成ガス組成の実測値と推定値の一致性から、平衡計算方法の妥当性が確かめられた。そこで、前述した平衡計算方法を活用して、800°C、S/C<sub>1</sub>=3.0で加圧下、n-ドデカンの水蒸気改質を行った場合の生成ガス組成変化を調べた結果を図4に示した。H<sub>2</sub>濃度は0.1MPaで70%前後であるが、圧力の上昇に伴ない低下し、5MPaでは60%程度となった。CH<sub>4</sub>濃度は0.1MPaではほとんど生成しないが、圧力の上昇に伴ない増加し、5MPaで10%程度となった。このような加圧によるH<sub>2</sub>の減少とCH<sub>4</sub>の増加は、(2)式の平衡がより体積の低下する右側に移動するためと考えられる。圧力の上昇に伴ないCOは低下、CO<sub>2</sub>は増加の傾向にあるが、いずれも10-20%の範囲に入っていることがわかった。

### 3.5 反応条件による水の反応率の変化

前述の平衡計算方法による推定値を用いて、S/C<sub>1</sub>による改質用の水の反応率の変化を調べた。単位C<sub>1</sub>当たりの水反応量(mol-H<sub>2</sub>O/mol-C<sub>1</sub>)のS/C<sub>1</sub>依存性を図5に示したが、水反応量は700~800°Cの反応温度では反応温度にはほとんど依存せず、S/C<sub>1</sub>=1では供給した水のほとんどが反応により消費されるが、S/C<sub>1</sub>の増加に伴ない水反応量はわずかに増加せず、未反応の水が増加することがわかった。

また、上記の平衡計算結果から、反応条件により水に含まれるHが生成ガス中のH<sub>2</sub>に変換する割合の変化を調べた。各反応条件での生成ガス中のCH<sub>4</sub>濃度は低いいため、CH<sub>4</sub>に変換されるH量を無視し、単位C<sub>1</sub>当たりの全H<sub>2</sub>生成量(mol-H<sub>2</sub>/mol-C<sub>1</sub>)および水に由来するH<sub>2</sub>生成量(mol-H<sub>2</sub>/mol-C<sub>1</sub>)のS/C<sub>1</sub>依存性を図6に示した。H<sub>2</sub>生成量は反応温度にはほとんど依存せず、S/C<sub>1</sub>の増加に伴ない水に由来するH<sub>2</sub>生成量は増加するが、n-ドデカンに由来するH<sub>2</sub>生成量はほとんど変化しないことがわかった。

さらに、生成ガス中でOを含む成分はCOとCO<sub>2</sub>のみであり、n-ドデカンにはOが含まれないので、CO、CO<sub>2</sub>に含まれるOは改質用の水のOに由来する。図7には、平衡計算により得られた単位C<sub>1</sub>当たりのCO、CO<sub>2</sub>およびCH<sub>4</sub>の生成量のS/C<sub>1</sub>依存性を示した。S/C<sub>1</sub>=1付近では、COの生成が優勢で、CH<sub>4</sub>も生成するが、CO<sub>2</sub>はほとんど生成しない。S/C<sub>1</sub>の増加に伴ないCH<sub>4</sub>は生成せず、COの生成量の低下とCO<sub>2</sub>生成量の増加が起こった。より高温ほど、COの生成量が多く、CO<sub>2</sub>の生成量が少ない傾向にある。このような挙動は、S/C<sub>1</sub>の増加に伴ない(3)式に

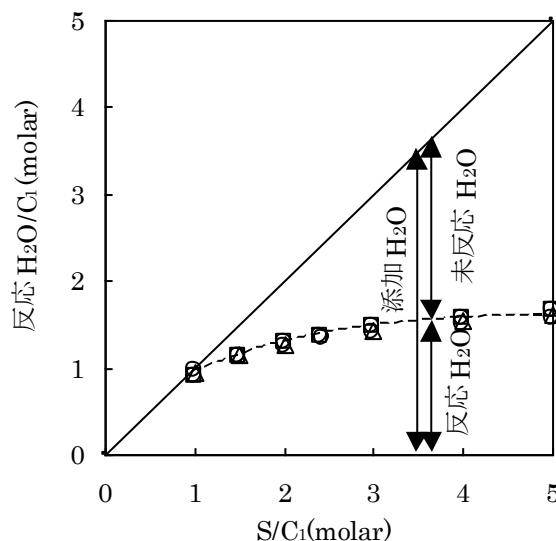


図5 水反応量のS/C<sub>1</sub>依存性  
反応温度(°C), 700(□), 750(△), 800(○).

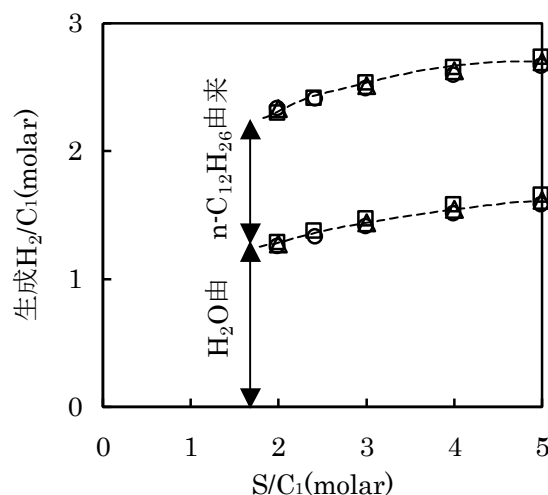


図6 H<sub>2</sub>生成量のS/C<sub>1</sub>依存性  
反応温度(°C), 700(□), 750(△), 800(○).

よるCOからCO<sub>2</sub>への変換が起きるが、高温ほど(3)式の反応の平衡定数が低いため [7] と説明できる。

### 3.6 連続運転試験と物質収支

反応温度700°C、S/C<sub>1</sub>=2.41でn-ドデカンの水蒸気改質を7h連続して実施した際の生成ガス組成の経時変化を図8に示した。この試験期間中、ガス組成はほぼ一定であり(H<sub>2</sub> 75%, CO 13%, CH<sub>4</sub> 1.6%, CO<sub>2</sub> 11%)、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>濃度は微量であったが(0.1~1%)、反応時間とともに増加する傾向にあった。このようなオレフィンの一つであるC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の

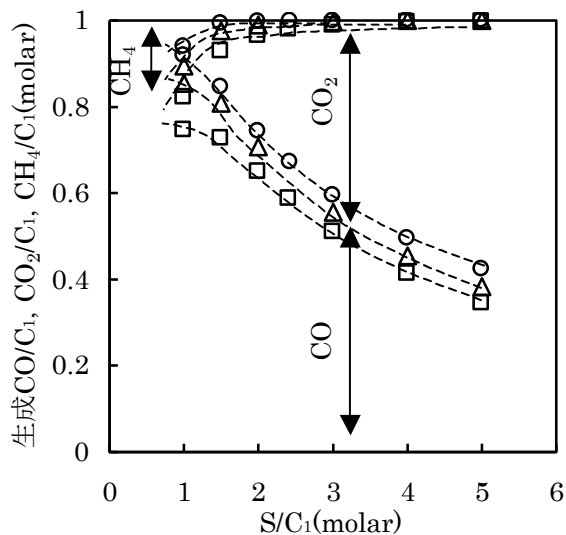


図 7 CO, CO<sub>2</sub> および CH<sub>4</sub> 生成量の S/C<sub>1</sub> 依存性  
反応温度(°C), 700(□), 750(△), 800(○).

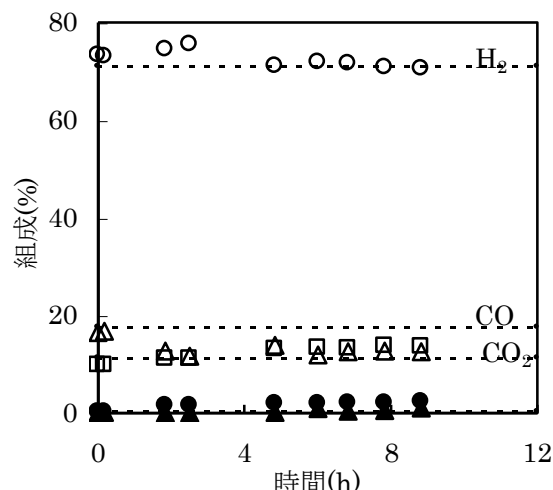


図 8 n-C<sub>12</sub>H<sub>26</sub> の水蒸気改質生成ガス組成の  
経時変化反応条件は図 2 に同じ, 推定値(...).

生成は炭化につながる可能性が高いため [8]、極力、回避すべきである。この図には、生成ガスの平衡組成の推算結果(破線)も同時に示しており、CO 濃度が推定値より実測値の方がいくらか低くなっているものの、他の成分については実測値と推算値がよく一致した。

また、この試験期間中での C,H および O の供給速度、生成速度から C,H および O の回収率を求めた結果を表 2 に示したが、C の回収率は 90.1% の回収率を示したことから、C の一部が炭化を起こしたことを示唆している。これは前述したように炭化を起こしやすい C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> が微量であるが検出されたこととよく一致している。炭化しなかった残りの C は、ほぼ同モル量の CO と CO<sub>2</sub> に変換されている。一方、H および O の回収率は 98.1% および 99.1% とほぼ 100% に近いことから、これらの元素については触媒上への蓄積は起きていないと考えられる。改質用の水の供給速度(0.338mol/h)から未反応の水回収速度(0.159mol/h)を差し引いたものは、反応による水の消費速度(0.179mol/h)に相当し、水の反応率は 53.0%(=0.179mol/h × 100%/0.338mol/h)となったが、これは同じ反応条件で図 5 を用いて求めた水の反応率=56.8%によく一致した。

反応により消費した水に由来する H の変換速度(0.358mol/h=0.675mol/h-0.317mol/h)を H<sub>2</sub> の生成速度(0.6036mol/h)で除することにより、水に含まれる H 量の生成 H<sub>2</sub> 量への寄与率=59.3% が得られたが、これは同じ反応条件で図 6 を用いて求めた水に含まれる H の生成 H<sub>2</sub> への寄与率= 56.8%によく一致した。さらに、O は CO と

表 2 n-C<sub>12</sub>H<sub>26</sub> の水蒸気改質時<sup>1)</sup>の元素バランス

元素	供給側		生成側		回収率(%)
	成分	速度(mol/h)	成分	速度(mol/h)	
C	n-C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	0.140	CO	0.0565	90.1
			CH <sub>4</sub>	0.0096	
			CO <sub>2</sub>	0.0598	
			C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.0002	
	計	0.140	計	0.1261	
H	n-C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	0.303	H <sub>2</sub>	0.6036	98.1
	H <sub>2</sub> O	0.675	CH <sub>4</sub>	0.0384	
			C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.0004	
			未反応 H <sub>2</sub> O	0.317	
	計	0.978	計	0.9594	
O	H <sub>2</sub> O	0.338	CO	0.0565	99.1
			CO <sub>2</sub>	0.1196	
			未反応 H <sub>2</sub> O	0.159	
	計	0.338	計	0.3351	

1) 温度 700°C, S/C<sub>1</sub>=2.41

CO<sub>2</sub> にほぼ 1:2 のモル比で分配され、CO と CO<sub>2</sub> の生成量比(モル比)はほぼ 1:1 となったが、同条件で図 7 より求めた CO と CO<sub>2</sub> の生成量比は 1:0.67 となり、推測値より実測値では CO の生成量が低く、CO<sub>2</sub> 生成量が高くなった。この反応条件では炭化が起きたと推定されることから、

CO の不均化反応による C と CO<sub>2</sub> 生成の寄与が推定される [1]。



次に、反応温度 800°C、S/C<sub>1</sub>=2.43 で、n-ドデカンの水蒸気改質実験を約 5 日間、連続して行ない、生成ガスの組成等を分析した。図 9 には、生成ガス組成の経時変化を示したが、各成分の濃度はほぼ一定で、H<sub>2</sub> 71%、CO 9%、

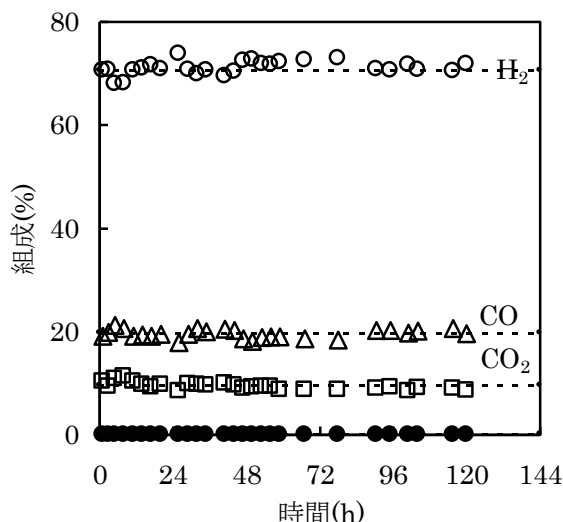


図 9 n-C<sub>12</sub>H<sub>26</sub> の水蒸気改質生成ガス組成の経時変化 反応条件は図 3 に同じ、定値(...).

表 3 n-C<sub>12</sub>H<sub>26</sub> の水蒸気改質時<sup>1)</sup>の元素バランス

元素	供給側		生成側		回収率 (%)
	成分	速度(mol/h)	成分	速度(mol/h)	
C	n-C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	0.1395	CO	0.0880	92.9
			CH <sub>4</sub>	0.00014	
			CO <sub>2</sub>	0.0414	
	計	0.1395	計	0.1295	
H	n-C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	0.3023	H <sub>2</sub>	0.6310	97.1
	H <sub>2</sub> O	0.6780	CH <sub>4</sub>	0.00056	
			未反応 H <sub>2</sub> O	0.3208	
O	H <sub>2</sub> O	0.3390	CO	0.0880	97.7
			CO <sub>2</sub>	0.0828	
			未反応 H <sub>2</sub> O	0.1604	
	計	0.3390	計	0.3312	

1) 温度 800°C、S/C<sub>1</sub>=2.43

CH<sub>4</sub> 0.03%、CO<sub>2</sub> 9.6%付近であり、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> の生成は認められなかった。各成分の平衡濃度の推定値(破線)と実測値はよく一致している。鈴木らは Ru/アルミナ系触媒を用いて S/C<sub>1</sub>=3.5、800°C、8kg/cm<sup>2</sup>にて脱硫ケロセン(代表組成式:C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>)を水蒸気改質しているが [4]、その際の生成ガス組成は H<sub>2</sub> 65-70%、CO 15-20%、CH<sub>4</sub> 2-4%、CO<sub>2</sub> 12-15%の範囲にあり、図 4 から加圧による効果と考えられる CH<sub>4</sub> 濃度の上昇を除けば、上記の図 9 の生成ガス組成と類似している。

さらに、炭化水素原料(C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>)および反応圧(0.8MPa)の違いを考慮して、平衡計算により推定した生成ガス組成は H<sub>2</sub> 70.7%、CO 14.5%、CH<sub>4</sub> 1.43%、CO<sub>2</sub> 13.4%となり、CH<sub>4</sub> 濃度の推定値が実測値よりわずかに低いが、実測の生成ガス組成とその推定値はほぼ一致することがわかった。

この試験期間中の C,H および O の回収率を表 3 に示したが、C,H および O の回収率はそれぞれ、92.9%、95.8% および 95.6%であったことから、C についてはわずかに炭化の可能性が認められるものの、供給された各元素はほぼ生成ガスへと変換されたものと推定される。n-ドデカン中の C は CO と CO<sub>2</sub> にほぼ 2:1 の割合、改質用の水に含まれる O は CO と CO<sub>2</sub> にほぼ 1:1 の割合で分配され、CO と CO<sub>2</sub> の生成量比はほぼ 2:1 となり、図 7 の推定値から同条件での求めた CO と CO<sub>2</sub> の生成量比 2.05:1 によく一致した。

前述の反応温度 700°C、S/C<sub>1</sub>=2.41 の場合と同様にして求めた水の反応率は 52.7%(図 5 による推定値=54.5%)で、水に含まれる H 量の生成 H<sub>2</sub> 量への寄与率は 56.6%(図 6 による推定値=55.1%)となり、実測値と推定値はよく一致した。

#### 4. 結論

Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系触媒を用いて、700~800°C、S/C<sub>1</sub>=2~4 の反応条件で、n-ドデカンの水蒸気改質実験を行った。各反応条件での生成ガス組成は、n-ドデカンが水蒸気と反応して(1/12C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>+H<sub>2</sub>O=CO+2.083H<sub>2</sub>)生成した CO-H<sub>2</sub>(1:2.083)混合ガスを原料ガスとして、この混合ガスからの CH<sub>4</sub> 生成反応および混合ガス中の CO と水蒸気との水性ガス反応の平衡を考慮した計算によりほぼ推定できることが確かめられた。

800°C、S/C=2.43 で n-ドデカンの水蒸気改質は 5 日間、

安定に進行し、 $H_2$  70%,  $CO$  20%,  $CO_2$  10%、 $CH_4$  <1%の生成ガスが得られた。 $C, H$  および  $O$  の回収率はほぼ 100%で、改質用に供給した水の 53%が反応し、生成した  $H_2$  の 57%は改質用の水に由来することがわかった。これらの水の反応率や生成  $H_2$  への水の寄与率も平衡計算により推定でき、平衡計算方法の有用性が確かめられた。

#### 参考文献

1. K.Kochloefl (Ed.:G.Ertl et al.), "Handbook of Heterogeneous Catalysis", Vol.4, 1997, VCH, pp.1819-1824.
2. K.Kochloefl, *ibid.*, pp.1824-1826.
3. 五十嵐 哲, ペトロテック, **25**(2), 125(2002).
4. T.Suzuki, H.Iwanami, T.Yoshinari, *Int. J. Hydrogen Energy*, **25**,119(2000).
5. 志村光則, 岡戸 秀夫, 触媒, **44**(4), 271(2002).
6. O.A.Hougen, K.M.Watson, "Chemical Process Principles, Part 2: Thermodynamics, pp.733-736.
7. J.R.Rostrup-Nielsen (Ed. J.R.Anderson and M.Boudart), "Catalysis Science and Technology", Vol.5, 1984, Springer-Verlag, p7.
8. 林 弘, 岩田康弘, 松尾清人, 和田和久, 杉山 茂, 第 92 回触媒討論会 A 予稿集, 1P06(2003).